

УДК 678.5.046

**Покрытия на основе однокомпонентного полиуретана модифицированные
полиорганоцилксаном.**

**Coatings based on one-component polyurethane modified
polyorganosiloxane**

Сигитова Г.П.

Владимирский Государственный Университет им А.Г и Н.Г. Столетовых, Владимир
(ул. Горького, 87, Владимир, Россия, 600000)

**Сигитова Галина Павловна, магистрант кафедры химических технологий*

e-mail:galina987sigitova65@mail.ru

Vladimir State University Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs
(Gorkogo str., 87, Vladimir, Russia 600000)

** Sigitova Galina P, graduate student, of department of chemical technology*

e-mail:galina987sigitova65@mail.ru

Аннотация

Рассмотрены вопросы взаимодействия однокомпонентного полиуретана с полиметилфенилсилоксаном (ПМФС) для получения улучшенных физических, механических и эксплуатационных свойств лакокрасочного защитного покрытия. Выявлено влияние модификатора на структуру поверхности отвержденного покрытия.

Выявлено, что введение ПМФС немного увеличивает время отверждения полимерного покрытия, а при содержании ПМФС в количестве десяти процентов наблюдается резкое снижение относительной твердости полимерного покрытия более, чем в полтора раза.

Показано, что при модификации ПМФС появляется сильный гидрофобный эффект, но введение модификатора более 10% не эффективно, так как существенного изменения водопоглощения покрытия не происходит. Тем не менее, однокомпонентный полиуретан при модифицировании полиметилфенилсилоксаном и композиция, полученная на его основе, позволяет широко изменять его свойства в нужном направлении без ухудшения других его характеристик.

Abstract

Considered the issues of interaction of one-component polyurethane with polymethylphenylsiloxane (PMPS) to obtain improved physical, mechanical and operational properties of paint as a protective coating. The effect of the modifier on the surface structure of the cured coating. Revealed that the introduction of PMPS slightly increases the curing time of the

polymer coating, and when the content of PMPS in the amount of ten percent of the observed sharp decline in the relative hardness of the polymer coating by more than half.

It is shown that modifications PMPS there is a strong hydrophobic effect, but the introduction of the modifier is more than 10% not effective, since significant changes of water absorption of the coating does not occur. However, one-component polyurethane in the case of modifying polymethylphenylsiloxane and composition, obtained on its basis allows widely modify its properties in the desired direction without compromising its other characteristics.

Ключевые слова

Полиуретан, полиметилфенилсилоксан, защитное покрытие.

Keywords

Polyurethane, polymethylphenylsiloxane, protective coating.

1. Введение

Среди разнообразных полимерных материалов, которые нашли применение в народном хозяйстве, полиуретаны занимают важное место. Внимание к этим полимерам в последнее время повысилось, что объясняется комплексом ценных эксплуатационных свойств, а именно высокой прочностью, высоким относительным удлинением, устойчивостью гидролитическому воздействию и устойчивости к воздействию некоторых видов агрессивных сред. Все чаще полиуретаны находят применение в качестве защитных покрытий.

Но, не смотря на прекрасный внешний вид, полиуретаны имеют ряд недостатков, главными из которых являются высокая восприимчивость отвердителя к влаге окружающей среды, недостаточная твердость и прочность полученных покрытий [1] Кроме того, полиуретановые материалы обладают низкой устойчивостью к воздействию к термической и термоокислительной деструкции. В связи с этим, модификация полиуретана является перспективным способом изменения первоначальных свойств полимерного материала, а именно путем создания полимерной полиуретановой композиции на основе кремнийорганического гидрофобизирующего модификатора – полиметилфенилсилоксана.

Целью данной работы являлось исследование эксплуатационных свойств полимерного покрытия на основе однокомпонентного полиуретана модифицированного полиоргансилоксаном.

2. Объекты и методы исследования

Для устранения вышеприведенных недостатков, полимерные полиуретановые композиции можно модифицировать различными химическими соединениями. В ранее опубликованных работах рассматривались полимерные композиции, модифицированные различными органическими соединениями. Однако, в подобных композициях сохранялась достаточно высокая горючесть и незначительная адгезия по отношению ко многим строительным материалам.

Как показывают практические исследования, некоторые кремнийорганические соединения хорошо зарекомендовали себя в качестве модификаторов полимерных композиций, например, полиорганосилоксаны.

Полиорганосилоксаны характеризуются высокой термической стойкостью, что обусловлено высокой энергией и полярностью связи Si — O. Органические радикалы у атома кремния стойки к термоокислению из-за поляризации связи Si—C.

Наряду с высокой термостойкостью представители этой группы, в частности полиметилфенилсилоксан, который был выбран в качестве модификатора, обладает морозостойкостью, гидрофобностью, негорючестью и высокими электроизоляционными показателями. Покрытия на основе полиметилфенилсилоксанов стойки к действию различных химических реагентов, не подвержены мелению под действием атмосферных факторов, обладают хорошей атмосферо- и влагостойкостью, повышенной термостабильностью, низким давлением насыщенных паров и испаряемостью и высокой температурой вспышки [2].

В качестве полиуретанового компонента был выбран полиуретановый форполимер на основе простого полиэфира Лапрола 1052 и толуилендиизоцианата. Изоцианаты содержат группу $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ с высокой степенью ненасыщенности и легко вступают во взаимодействие с большим количеством соединений, а также реагируют между собой. Изоцианаты могут реагировать почти с любыми соединениями, содержащими подвижные атомы водорода. Некоторые реакции могут идти без переноса водорода. Как правило присоединение происходит по двойной связи $\text{N}=\text{C}$ и лишь при определенных условиях по $\text{C}=\text{O}$ группе [3]. Содержание свободных NCO-групп в готовом форполимере 18%, динамическая вязкость – 4500 мПа*с. Форполимер был выбран для получения оптимальных свойств отвержденного покрытия [3].

Большое количество жестких сегментов в строении толуилендиизоцианата и его способность к кристаллизации делает отвержденное покрытие более твердым, его стойкость к абразивным нагрузкам увеличивается.

Кремнийорганический олигомер – полиметилфенилсилоксан, был выбран в качестве модификатора. Наличие реакционноспособных гидроксильных групп в боковой цепи, высокая термостойкость (до 300°C) в отвержденном состоянии и низкое влагопоглощение являются основными его характеристиками. Молекула силоксана может принимать различные конформации благодаря малому пределу вращения и большой длине химических связей, из-за чего, фенильные и метильные радикалы появляются на поверхности макромолекулы, и это увеличивает поверхностное натяжение всей пленки[4].

Для определения эффекта модификации полиуретанового форполимера полиметилфенилсилоксаном использовали некоторые методы.

Влагопоглощение модифицированной и не модифицированной пленок определяли по ГОСТ 2678-94, краевой угол смачивания определяли по ГОСТ 7934.2-74, с помощью адгезиметра ПСО - МГ4 определяли адгезию на стекле по ГОСТ 28574 - 90, при определении относительной твердости использовали маятниковый прибор М-3 по ГОСТ 5233-89 [5].

Нанесение композиций на поверхность полимерных пленок для следующих испытаний проводили при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 75%. С помощью специализированной фильеры с регулируемым зазором композиция наносилась на зеркальное стекло. Толщина отвержденного покрытия составляла 50 мкм.

2. Результаты исследований

Была высказана гипотеза о механизме взаимодействия однокомпонентного полиуретана и полиметилфенилсилоксана, о возможности образования химических связей между этими веществами. Продукт взаимодействия форполимера и полиметилфенилсилоксана вероятно представляет собой трехмерно-сшитый полимер, в котором макромолекулы полиуретана сшиты молекулами кремнийорганического соединения. В основе этой химической связи лежит механизм взаимодействия изоцианатных групп с гидроксильными группами силоксана [5,6]

Образованная связь Si – O – C оказывает значительное влияние на физико-механические характеристики пленки и на структуру ее поверхности. Исследование относительной твердости покрытий показало (рис.1), что введение полиметилфенилсилоксана увеличивает время отверждения полимерного покрытия. Содержание модификатора до 5% незначительно сказывается на его твердости. Но при содержании полиметилфенилсилоксана в количестве 10% можно наблюдать существенное снижение относительной твердости полимерного покрытия более, чем в полтора раза.

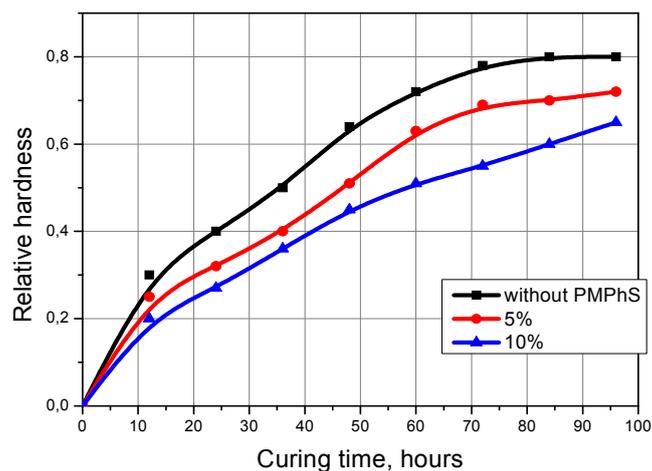


Рис. 1 Влияние содержания модификатора и времени отверждения на относительную твердость покрытия

В ходе исследований были выявлены визуальные изменения физических свойств полиметилфенилсилоксана, в частности проявление им сильного гидрофобного эффекта.

На рис.2 показано поведение водной капли на модифицированном и немодифицированном полимерном покрытии [7].



Рис. 2. Гидрофобные свойства композиции

а) без модификатора;

б) в присутствии модификатора (10%)

Гидрофобный эффект возникает уже при содержании 5 % полиметилфенилсилоксана в связующем. Гидрофобный эффект обычно объясняется наличием у полиметилфенилсилоксана функциональных групп у атома кремния, за счет которых происходит образование им связей с поверхностью обрабатываемого материала.

Влияние модификатора сказывается на влагопоглощении. В частности, при введении 5 % полиметилфенилсилоксана влагопоглощение пленки снижается в 2 раза [8]. Подобное значительное снижение влагопоглощения происходит из-за того, что метильные

и фенильные радикалы находятся в верхней части пленки, тем самым создавая на поверхности защитный влагонепроницаемый слой.

Введение модификатора более 10% полиметилфенилсилоксана не эффективно, так как существенного изменения водопоглощения покрытия не происходит [9].

Реакция между изоцианатными группами форполимера и гидроксильными группами увеличивает количество гидрофобных уретановых связей в отвержденном покрытии. Однако, введение полиметилфенилсилоксана помогает получению более развитой поверхности покрытия.

Увеличение краевого угла смачивания и поверхностного натяжения модифицированной композиции частично сказывается также и на адгезии покрытия к поверхности подложки (рис. 3) [10]. Исходя из теории адгезии, уменьшение концентрации отрицательного заряда на атомах кислорода и азота приводит также к снижению межмолекулярных взаимодействий с гидроксильными группами стеклянной подложки

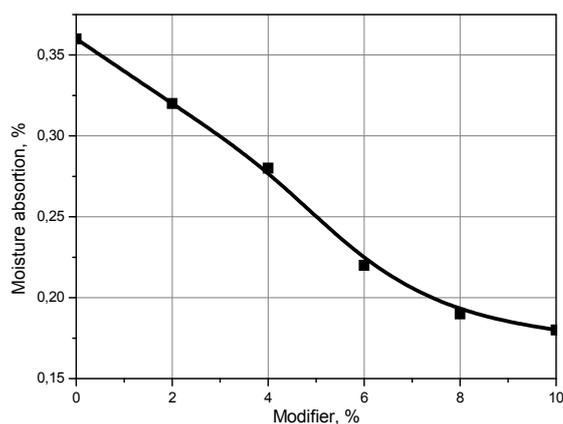


Рис. 3. Зависимость влагопоглощения полиуретанового покрытия от содержания модификатора

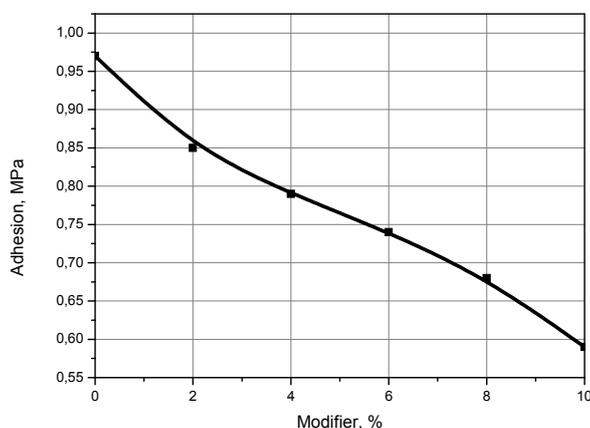


Рис. 4 Зависимость прочности при отрыве от содержания модификатора

4. Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что полиуретановая однокомпонентная композиция может быть модифицирована полиметил-фенилсилоксаном с гидроксильными группами. При этом химическая модификация однокомпонентного полиуретана позволяет широко изменять его свойства в нужном направлении без ухудшения других его характеристик.

Литература

- [1] Elastic Polyurethane foams modified by tetraethoxysilane Chukhlanov V.Y., Kriushenko S.S., Chukhlanova N.V. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. Т. 49. № 4. С. 518-522
- [2] «Гидрофибизирующая жидкость для бетонных и железобетонных конструкций» Чухланов В.Ю., Никонова Н.Ю., Алексеенко А.Н. Строительные материалы. 2003, № 12. с.38-39
- [3]. «Полиуретановые композиции на основе различных отверждающих систем» Л.Г. Рогожина, М.В.Кузьмин, Н.И. Кольцов.
- [4] Патент № 2 499 005 (РФ). Способ получения изоцианатных форполимеров. И.А.Суворов, И.В.Чалов, С.Г.Хаджаева. МПК C08G 18/12; C08L 75/00.Заяв. 28.11.2012. Опубл.20.11.2013 в Б.И.№ 32
- [5] «Применение синтактных пенопластов с кремнийорганическими связующими в строительстве» Чухланов В.Ю., Алексеенко А.Н. Строительные материалы. 2001. № 6. С. 26-27.
- [6] « Однокомпонентная полиуретановая композиция, модифицированная тетраэтоксисилоксаном» Чухланов В.Ю., Ионова М.А. Пластические массы. 2012. № 7. С. 10-13.
- [7] « Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя» Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 12. С. 52-55.
- [8] Новые полимерные связующие на основе олигопипериленистирола и алкоксиланов Чухланов В.Ю., Колышева Н.А. Пластические массы. 2007. № 6. С. 15.
- [9] «Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-диапазоне» Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Клеи. Герметики, Технологии. 2015. № 3. С. 6-10.
- [10] . «Защитные износостойкие покрытия на основе модифицированных полиуретанов. Зубарев П.А.Автореферат. Пенза, 2013.